

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-117034

(43)Date of publication of application : 13.10.1978

(51)Int.Cl.

C09J 3/12

C08L 9/00

C08L 53/02

(21)Application number : 52-032732

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1977

(72)Inventor : TAKAMATSU HIDEO
TERAO KATSUYOSHI
KONO NAOTAKE
YAMAUCHI JUNNOSUKE

(54) ADHESIVE MASS COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: An adhesive mass composition having improved tack, and cohesive force for practical use, comprising a low-molecular weight polyisoprene, a diene thermoplastic elastomer, an oil and a tackifier resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

公開特許公報

昭53—117034

⑤Int. Cl.²
C 09 J 3/12
C 08 L 9/00
C 08 L 53/02

識別記号

⑥日本分類
24(5) C 12
24(5) B 621.21
24(5) B 623
25(1) B 3

庁内整理番号

7102—48
6970—48
6970—48
6746—48

④公開 昭和53年(1978)10月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭粘着剤組成物

⑰特 願 昭52—32732

⑱出 願 昭52(1977)3月22日

⑲発 明 者 高松秀雄
茨城県鹿島郡波崎町太田98

同 寺尾勝義
茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑳発 明 者 港野尚武

茨城県鹿島郡波崎町太田98

同 山内淳之介

茨城県鹿島郡波崎町太田98

㉑出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地

㉒代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

粘着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (イ) 粘度平均分子量が8,000～77,000である
低分子量ポリイソブレン90～15重量部、

(ロ) ジエン系熱可塑性エラストマー85～10重量部、

(ハ) 前記(イ)と(ロ)との使用合計量100重量部に
対してオイル3～35重量部および

(ニ) 前記(イ)と(ロ)との使用合計量100重量部に
対して粘着付与樹脂10～150重量部

とを含有する粘着剤組成物。

(2) ジエン系熱可塑性エラストマーが

A—(B—A)_n、B—(A—B)_mまたは(A—B)_l

(各式中Aはビニル芳香族炭化水素重合体、Bは共役ジエン系の重合体を示し、l、m、nは各々1以上の整数である)なる形で表わされるブロック共重合体である特許請求の範囲(1)に記載の粘着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、極度に高い粘着力を有し、かつ実用的な凝集力を有する粘着剤組成物に関する。

粘着テープ類、粘着ラベル類において粘着力(タック)と凝集力(耐クリープ性)が基本的に必要とされる。一般にはこの粘着力と凝集力とは相反する性格を有しており、粘着力を高くすると凝集力が低下し、逆に凝集力を高くすると粘着力が低下する傾向にある。したがって汎用の粘着テープ、粘着ラベルにおいては上述の両性能の適当なバランスがとられている。

しかしながら、厳しい寒冷の環境下に使用する粘着テープ類や害虫を捕獲する粘着剤のように極度に高い粘着力が必要とされる場合が多々ある。このように著しく高度な粘着力を得る場合には必然的に凝集力が犠牲にされるが、この凝集力の低下が激し過ぎると粘着力がいかに高度なレベルにあつても粘着剤として実質的に機能を失なってしまう。

従来より、粘着力を増大させる目的で粘着剤の

一成分として鉱物油や植物油等のオイルを用いる手法、即ち適当量のオイルを添加することにより粘着剤を軟くして粘着力を必要に応じて増大させてる手法が実施されているが、オイルの添加により極めて高い得ようとする場合には必然的に凝集力が著しく低下し、もはや粘着剤として実用に供するのに困難である。

本発明者らはこのような従来の技術では得ることのできない極めて高い粘着力を有し、かつ適度な凝集力を有する粘着剤組成物を得るべく鋭意検討した結果、本発明に達した。

即ち、(1)粘度平均分子量が8,000~77,000である低分子量ポリイソブレン90~15重量部、
(2)ジエン系熱可塑性エラストマー85~10重量部、
(3)前記(1)と(2)の使用合計量100重量部に対してオイル3~35重量部および
(4)前記(1)と(2)の使用合計量100重量部に対して粘着付与樹脂10~150重量部とを含有することにより適度な凝集力を保ちつつ、

かつ極めて高い粘着力を有する粘着剤組成物を得ることが可能となる。ここで極めて高い粘着力とは水平に置いた試験片上を30°に傾斜した斜面上を10cmのところから直径1 $\frac{1}{8}$ インチのステンレス球をころがして球のころがった距離(cm)で表示される玉ころがし法により評価した値が10cmを越えないものをいう。

本発明で使用される低分子量ポリイソブレンとは粘度平均分子量が8,000~77,000の範囲にある常温で液状ないしは半固体状のイソブレン単量体の重合体である。粘度平均分子量が8,000未満のポリイソブレンを使用すると凝集力の低下が著しく、また77,000を越えるポリイソブレンを使用すると充分高い粘着力が得られず、本発明のような極めて高い粘着力を有し、かつ実用的な凝集力を有する粘着剤組成物が得られない。ここでいう粘度平均分子量(M_v)とは固有粘度([η])を測定して次式により算出されるものである。

$$[\eta] = 1.21 \times 10^{-4} M_v^{0.77}$$

また該低分子量ポリイソブレンのミクロ構造はシス-1,4結合量が75%以上であることが好ましく、シス-1,4結合量が75%未満のポリイソブレンを用いた場合にはそれ自体粘着力が低いものであり、本発明の成分としては望ましいものではない。

かかる低分子量ポリイソブレンは金属リチウムまたは有機リチウム化合物等の、いわゆるリチウム系触媒を用い、イソブレン単量体を重合することにより容易に得られる。また他の高分子量ポリイソブレンゴム、例えば天然ゴム、チーグラ系触媒もしくはリチウム系触媒により重合された高シスポリイソブレンを熱分解により低分子量化することによっても容易に得られる。

また本発明で使用されるジエン系熱可塑性エラストマーとはビニル芳香族炭化水素重合体Aと共役のジエンの重合体BとがA-(B-A)_n、B-(A-B)_m、(A-B)_lなる形で、直線上に結合しているブロック共重合体または(A-B)_nなる単位が放射状に結合したブロック共重合体である。なおl、m、nは1以上の整数である。その平均分子量は

20,000~500,000の範囲が好ましく、成分Aの含有量はブロック共重合体全体の5~50重量%の範囲にあるものが望ましい。

成分Aの代表的な例としてはポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリビニルトルエン等が挙げられる。成分Bの代表的な例としてはポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ-1,3-ジメチルブタジエン等が挙げられる。かかるジエン系熱可塑性エラストマーは金属リチウムまたは有機リチウム化合物等のリチウム系触媒により極性もしくは非極性溶剤中でビニル芳香族炭化水素単量体、共役ジエン単量体を逐次重合することにより製造される。

低分子量ポリイソブレンとジエン系熱可塑性エラストマーとは(低分子量ポリイソブレン)/(ジエン系熱可塑性エラストマー)の重量比が1.5/85~90/10の範囲で用いられる。ジエン系熱可塑性エラストマーが前記範囲を越えると充分に高い粘着力が得られず、また低分子量ポリイソブレンが前記範囲を越えると適切な凝集力を保つのは困難で

ある。

また本発明で使用されるオイルは低分子量ポリイソブレンと共に高度な粘着力を発現させるに重要な成分である。該オイルは通常、ゴム用軟化剤と呼ばれるものが使用され、その例として石油系オイル、パラフィン、ホワイトオイル、ミネラルスピリット等の鉱物油、またはひまし油、大豆油、パインオイル等の植物油等が挙げられる(詳しくは三森重義著、本山時彦編「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」ラバーダイジェスト社発行等を参照)。なお石油系オイルはパラフィン系オイル、ナフテン系オイル、芳香族系オイル等に区分される。また他に合成オレフィンオリゴマーの使用も可能である(例えば金野健次、森谷暢夫共著「新材料としてのオリゴマー」シーエムシ社発行、1975年等を参照)。これらのオイルのうち鉱物油が本発明で使用される低分子量ポリイソブレン、ジエン系熱可塑性エラストマーとの相溶性の点から好ましく、特にナフテン系オイルが粘着剤組成物の過度の着色を抑えるために好ましく使用され

る。

該オイルは1種単独または2種以上混合して使用される。オイルの使用量は低分子量ポリイソブレンと熱可塑性エラストマーの合計量100重量部に対して3~35重量部が望ましい。この使用量は本発明の粘着剤組成物の優れた性質である高度な粘着力と適切な凝集力を発現させるために必須の値である。即ち、3重量部未満の使用量では高粘着力のものが得られず、また35重量部を超える使用量では凝集力の低下したものしか得られない。

さらに、本発明で使用されるもうひとつの成分である粘着付与樹脂としてはグリセリンエステルロジン、ペンタエリスリットエステルロジンおよびその部分または完全水添物等のロジン系樹脂、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジテルペン重合体等のテルペン系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、石油樹脂、アルキルフェノールおよび変性フェノール樹脂等のフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂等が挙げられ、これらは1種類でまた

は2種類以上混合して使用される。該粘着付与樹脂は低分子量ポリイソブレンとジエン系熱可塑性エラストマーとの合計量100重量部に対して10~150重量部の範囲で使用される。

なお、本発明の粘着剤組成物には必要に応じて炭酸カルシウム、酸化チタン、亜鉛華等の充てん剤、またはポリステレン、ポリプロピレン等のプラスチックが添加されてもよい。また粘着剤組成物の劣化を防ぐ目的で酸化防止剤を混合することも可能である。

本発明の粘着剤組成物は該組成物をトルエン等の溶剤に溶解させた後にセロファン等の基材に塗布、乾燥するか、もしくは該組成物をニーダー等の混和機、加熱攪拌槽等で混合溶解し基材に塗布して使用される。また、基材に直接塗布する他に剝離紙に前述の方法により粘着剤を塗布した後基材に転写する方法も可能である。

本発明の粘着剤組成物は寒冷な環境下で使用される粘着テープ類または害虫を捕獲するための粘着剤等極めて高い粘着力を必要とする用途での使

用が好適である。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらになんら限定されるものではない。

実施例1

耐圧反応器中に n -ヘキサン(溶媒)、イソブレン単量体を仕込み、これにsec-ブチルリチウムを加えて窒素雰囲気下、60℃で2時間攪拌し、イソブレン単量体を重合せしめる。所定時間後反応混合物を大量のメタノール中に注ぎ、重合体を回収し、減圧下に乾燥し、低分子量ポリイソブレン(試料1)を得た。その粘度平均分子量は52500であり、赤外線スペクトル法により求めたシス-1,4結合量は83%である。

一方、シクロヘキサン中でsec-ブチルリチウムを触媒として用い、ステレン、イソブレン、ステレンの順序で単量体を逐次添加し、重合せしめることによりポリステレン-ポリイソブレン-ポリステレン(S-I-S)なる形のブロック共重合体を得た。このブロック共重合体の分子量は140000

であり、ポリステレンの含有量は18重量%であった。

こうして得られた低分子量ポリイソブレンおよびブロック共重合体を用いて表1に示す配合物のトルエン溶液を作成し、アブリケーターにより、セロファン上に蒸発残留分が30μの厚みになるように均一に塗布し、トルエンを完全に蒸発せしめ、その粘着性能を測定した。

表 1

配 合	A	B	C	D	E
低分子量ポリイソブレン(試料I)	100	60	5	60	60
S-I-Sブロック共重合体	-	40	95	40	40
粘着付与樹脂 ¹⁾	70	70	70	70	70
オイル ²⁾	10	10	10	-	45
酸化防止剤(BHT) ³⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

1) テルペン系樹脂 安原油脂精製YSレジシPX-1000

2) ナフテン系オイル サンオイル社製

Sunthene 4240

3) 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

表 2

配 合	A	B	C	D	E
粘着力(cm)	0.9	3.5	>20	>20	1.1
凝集力(分)(18秒)	84	685	595	(21秒)	

実施例 2

sec-ブチルリチウムの使用量を変える他は実施例1と同様にして各々平均粘度分子量が6,800および115,000の低分子量ポリイソブレン(試料Ⅱおよび試料Ⅲ)を得た。各試料のシス-1,4結合量は試料Ⅱで81%,試料Ⅲで86%であった。試料Ⅱ、Ⅲと実施例1で使用した試料Ⅰ、S-I-Sブロック共重合体および粘着付与樹脂、オイルを用いて表3に示す配合により粘着剤組成物を作成した。

特開 昭53-117034(4)

粘着性能を表2に示した。なお、粘着力とは水平に置いた試験片を30°に傾斜した斜面上を10cmの所から直径1¹/₈インチのステンレス球をとろがし、球のころがつた距離(cm)で表わされ、その値が大きいもの程粘着力が大きいことを示す。凝集力は垂直に設置したステンレス板に25X25mmの試験片を貼付し、これに550gの荷重をかけ、試験片が落下するまでの時間(分または秒)で表わされるもので、値の大きいもの程凝集力が大きいことを意味する。

表2より、低分子量ポリイソブレンが本発明の範囲よりも多く用いられている配合Aでは低い凝集力しか得られず、また低分子量ポリイソブレンが少なすぎる配合Cでは充分高い粘着力が得られないことが判る。また、オイルの使用量についても本発明の範囲を外れる配合D、Eは適正な配合Bに比較して不十分な結果しか得られないことが判る。

表 3

配 合	F	G	H
低分子量ポリイソブレン(試料Ⅱ)	100	-	-
" (試料Ⅲ)	-	100	-
" (試料Ⅰ)	-	-	100
S-I-Sブロック共重合体	75	75	75
粘着付与樹脂 ⁴⁾	100	100	100
オイル ⁵⁾	20	20	20
酸化防止剤(BHT)	0.7	0.7	0.7

4) 合成ポリテルペン樹脂 日本ゼオン株式会社

B-170

5) ナフテン系オイル 三菱石油精製

三菱20 ライトプロセス油

組成物

このようにして得られた粘着剤組成物を用いて実施例1と同様にしてその粘着性能を測定した(表4)。表4から判るように低分子量ポリイソブレンの平均分子量が本発明の範囲より小さい場合(配合F)では粘着力は高いが凝集力が極めて低い。逆に平均分子量が大きい場合(配合G)では凝集力は充分高いが、粘着力の低い値のものしか得られていない。

表 4

配 合	F	G	H
粘着力 (cm)	1.1	>20	3.8
凝集力 (分) (21秒)		119	25.4

実施例 3

天然ゴム (ペールクレープ) を電気炉で加熱分解せしめて得られる粘度平均分子量 62,300 の低分子ポリイソブレン (試料 N) を得た。また実施例 1 のブロック共重合体の製法で単量体の添加順序をイソブレン、スチレン、イソブレンとすることによりポリイソブレン-ポリスチレン-ポリイソブレン (I-S-I) ブロック共重合体を調整した。その共重合体の平均分子量は 214,000 で、ポリスチレンの含有量は 29 重量% であった。これらの試料を用いて表 5 に示す配合の粘着剤組成物を得た。

表 6

配 合	I	J
粘着力 (cm)	3.6	5.7
凝集力 (分)	29.7	34.5

実施例 5

実施例 1 のブロック共重合体の製法においてイソブレン単量体をブタジエン単量体とし、スチレン単量体の仕込み量を変える他は実施例 1 と同様にしてポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン (S-B-S) ブロック共重合体を作成した。このブロック共重合体の平均分子量は 175,000 であり、スチレン含有量は 21 % であった。実施例 1 で使用した低分子量ポリイソブレン (試料 I) を用い、表 7 に示す配合により粘着剤組成物を得た。

表 5

配 合	I	J
低分子ポリイソブレン (試料 N)	60	20
I-S-I ブロック共重合体	40	80
粘着付与樹脂 ⁶⁾	60	60
オイル ⁷⁾	15	30
酸化防止剤 (BHT)	0.5	0.5

6) テルペン系樹脂 安原油脂精製

YS レジン PX-1000

7) パラフィン系オイル 三菱石油精製

三菱 10 ライトプロセス油

表 5 の配合によつて得られた粘着剤組成物を用いて実施例 1 と同様にしてその粘着性能を測定した (表 6)。表 6 より、高分子量ポリイソブレンを熱分解により低分子量化したポリイソブレンによつても充分な粘着力および凝集力が得られることが判る。

表 7

配 合	K	L
低分子量ポリイソブレン (試料 I)	60	80
S-B-S ブロック共重合体	40	20
粘着付与樹脂 ⁸⁾	40	40
オイル ⁹⁾	25	10
酸化防止剤 (BHT)	0.5	0.5

8) 芳香族炭化水素樹脂 三井石油化学精製

ベトロジン #120

9) 芳香族系オイル サンオイル社製

Sundex 790

表 8 に表 7 によつて得られた粘着剤組成物の粘着性能の測定結果を示す。表 8 から S-B-S ブロック共重合体を用いても充分高い粘着力を有する粘着剤が得られることが判る。

表 8

配 合	K	L
粘着力 (cm)	9.7	7.6
凝集力 (分)	41.2	32.8

実施例 5

インブレン、ステレン、インブレン、ステレンの順序で単量体を添加する他は実施例 1 と同じ方法でポリインブレン-ポリステレン-ポリインブレン-ポリステレン (I-S-I-S) ブロック共重合体を得た。このブロック共重合体の平均分子量は 216,000 であり、そのポリステレン含量は 38 重量%であつた。

実施例 3 で使用した低分子量ポリインブレン (試料 N) と上述ブロック共重合体を用い、表 9 に示す配合により粘着剤組成物を作成した。

表 9			
配 合	M	N	
低分子量ポリインブレン (試料 N)	55	70	
I-S-I-S ブロック共重合体	45	30	
粘着付与樹脂 ¹⁰⁾	50	50	
オイル ¹¹⁾	20	10	
酸化防止剤 (BHT)	0.5	0.5	

10) 芳香族炭化水素樹脂 三井石油化学精製
ベトレジン #120

特開 昭53-117034(6)
11) ナフテン系オイル サンオイル社製

Sunthene 4240

実施例 1 と同じ方法で表 9 の粘着剤組成物の性能を測定し、その結果を表 10 に示す。表 10 から I-S-I-S ブロック共重合体を用いても充分高い粘着力を有する粘着剤組成物が得られることが判る。

表 10		
配 合	M	N
粘 着 力 (cm)	8.5	6.7
展 開 力 (分)	52.4	41.7

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

手続補正書 (自発)

昭和 52 年 7 月 4 日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

特願昭 52-32732 号

2. 発明の名称

粘着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
倉敷市酒津 1621 (番地)
(108) 株式会社 ク ラ レ
代表取締役 岡 林 次 男

4. 代 理 人

倉敷市酒津 江 山 2045 の 1
株式会社 ク ラ レ 内
電話 倉敷 0864(23)2271 (代表)
(6747) 弁 理 士 本 多 堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部
電話 東京 03(277)3182

5. 補正の対象

明細書中の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第 3 頁第 10 行の「粘着剤組成分」を「粘着剤組成物」と訂正する。
- (2) 同第 4 頁第 8 行の「低分子量ポリインブレン」を「低分子量ポリインブレン」と訂正する。
- (3) 同第 12 頁第 4~5 行の「その値が大きいもの程粘着力が大きいことを示す。」を「その値が小さいもの程粘着力が大きいことを示す。」と訂正する。